

## ⑫公開特許公報 (A)

昭59—49256

⑬Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号
C 08 L 59/00		2102—4 J
C 08 J 7/04	1 0 2	7446—4 F
C 08 K 3/24	CAM	7342—4 J
C 23 C 3/02	1 0 1	7011—4 K

⑭公開 昭和59年(1984)3月21日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮メツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物及び  
該組成物に対するメツキ方法

相模原市上鶴間3130の4

⑯発明者 河口明義

鳴門市里浦町里浦字花面649—  
2 大塚化学薬品株式会社鳴門工  
場内

⑰特 願 昭57—160648

⑯出願人 大塚化学薬品株式会社

⑱出願 昭57(1982)9月14日

大阪市東区豊後町10番地

⑲発明者 山口章三郎

⑲代理 人 弁理士 朝日奈宗太

東京都文京区本郷4の9の8

⑳発明者 関口勇

## 明細書

## 1 発明の名称

メツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物及び  
該組成物に対するメツキ方法

チレン樹脂組成物に対するメツキ方法。

4 チタン酸カリウム単結晶繊維が、繊維径1μ以下、  
平均繊維長5～100μ、アスペクト比が10～200のもの  
である特許請求の範囲第3項記載のメツキ方法。

## 2 特許請求の範囲

- 1 ポリオキシメチレン単独重合体あるいはポリオキシメチレン共重合体に対し、5～30重量%のチタン酸カリウム単結晶繊維を配合したことを特徴とするメツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物。
- 2 チタン酸カリウム単結晶繊維が、繊維径1μ以下、平均繊維長5～100μ、アスペクト比が10～200のものである特許請求の範囲第1項記載のメツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物。
- 3 ジオキサン浴液ついで重クロム酸カリ-硫酸-リン酸水溶液でエッチング処理をした後メツキを施すことを特徴とするポリオキシメチレン共重合体に対し、5～30重量%のチタン酸カリウム単結晶繊維を配合してなるポリオキシメ

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、メツキ性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物及び該樹脂組成物の成形品に対するメツキ方法に関するものである。

周知の如く、プラスチクスに対するメツキは、プラスチクスに対し金属的な外観、機械的強度、耐熱性、耐候性、耐水性、導電性等の諸性質を付与しうる効果があるので、軽量化、コストの低減の為に自動車部品、電気部品、装飾品などの分野で金属材料の代替が広く行なわれている。しかし、これまでプラスチクメツキの素材として実用化されてきたのはABS樹脂が殆んどであり、ポリブロビレン、ポリカーボネート、ポリアセタール(ポリオキシメチレン樹脂)、ポリサルホンへのメツキについても種々提案がなされているにも拘らず、

殆んど実用化されていないのが現状である。

その理由は、ABS以外の樹脂ではエッティングに難がある為、メツキ層の充分な接着強度が得られず、熱サイクル試験に耐えないという実用上の問題点が残っているからである。しかしながら、ABS樹脂メツキ品は、強度、剛性、耐熱性、耐溶剤性において充分満足の得られるものではない為、他のプラスチックと比較して、①バランスのとれた機械的性質、②プラスチックの中では最高の疲労強さ、③広い環境下で耐クリープ性が良い、④摩擦、摩耗特性にすぐれている、⑤耐有機溶性良好、⑥寸法安定性が良い等の特長を有するポリオキシメチレン樹脂へのメツキが望まれている訳である。

従来ポリオキシメチレン樹脂へのメツキについては、(1)エッティング前に特殊配合剤を塗装・硬化せしめる方法、(2)平均粒径が0.1~4.0μの周期律表第II族金属の炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩またはそれらの混合物を配合する方法等が提案されているが、(1)の方法は塗装・硬化に手間がかかりかつ不経済であること、(2)の方法は

非常に合理的な方法であるが、メツキ層の接着性改良に今一步効果が小さく、満足のいく段階にはないのが現状である。

本発明者らは、ABS樹脂と類似の方法で、しかもメツキ層の接着強度を充分に上げる為に検討した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリオキシメチレン単独重合体あるいはポリオキシメチレン共重合体に対して、5~30重量%のチタン酸カリウム単結晶繊維を配合したことを特徴とするメツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものであり、さらに、エッティング液としてジオキサン溶液処理後、重クロム酸カリ・硫酸・リン酸水溶液を使用することを特徴とする前記樹脂組成物に対するメツキ方法に関するものである。

本発明に用いられるポリオキシメチレン樹脂としては、ホルムアルデヒドの単独重合体であつてもよく、ポリオキシメチレンの練返し構造のところに連鎖的な分解を食いとめる為に第二成分として少なくとも2個の隣接炭素原子を有

する環状エーテル、例えばエチレンオキサイド、1,3-ジオキソラン等を0.5~10モル%含有するポリオキシメチレン共重合体がすべて適用可能である。

本発明に用いられるチタン酸カリウム単結晶繊維としては、その組成が $K_2O \cdot n(TiO_2)$ 又は $K_2O \cdot n(TiO_2) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (式中、nは2~8の整数)で示される無機質單結晶繊維を意味し、具体的には、例えば4チタン酸カリウム繊維、6チタン酸カリウム繊維又は8チタン酸カリウム繊維などの単独あるいはこれらの混合物であつて、繊維径1μ以下、平均繊維長5~100μでかつ平均繊維長/繊維径(アスペクト比)が10~200のものが好適である。

ここで、チタン酸カリウム単結晶繊維の繊維径、平均繊維長及びアスペクト比は、走査型電子顕微鏡により、少なくとも5以上の視野数につき1視野あたり少なくとも10本以上の繊維について測定された値である。

チタン酸カリウムウイスカーの繊維径、平均

繊維長及びアスペクト比が前記範囲を外れる場合、例えば繊維径が1μよりも大で、平均繊維長が5μよりも小、即ちアスペクト比が5より小であると、メツキ層の密着性の向上効果が殆んどみられず、好ましくない。

また、平均繊維長が100μよりも長くなるとメツキ製品の外観が悪くなり、好ましくない。

本発明において使用されるチタン酸カリウム単結晶繊維は、「ティスモ」(TISMO、大塚化学商品開発)なる商標で市販されているものがそのまま使用でき、これは繊維径0.2~0.5μ、平均繊維長10~20μ、アスペクト比20~100の高強度単結晶繊維であり、プラスチック強化材の役目も有する。チタン酸カリウム単結晶繊維は、未処理のまま使用しても支障ないが、樹脂との接着性を更に良くする為に、通常のカツプリング剤、例えばエボキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシラン系あるいはチタネット系カツプリング剤などで処理するのがより好ましい。

改チタン酸カリウム単結晶繊維は、ポリオキシメチレン樹脂に対して5~30重量%混和することにより本発明の目的とする効果が発揮される。混和量が5重量%未満では密着力向上効果が乏しく、又反対に30重量%を超えると混和性、成形性に問題が起きやすく、又チタン酸カリウム繊維が比較的高価な為不経済でもあり、いずれも望ましくない。

本発明においては、密着性、外観等の物性を低下させない範囲において、更に他の無機充填材例えはガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト、ワラストナイト等の繊維材料あるいは炭酸カルシウム、タルク等の粒子状充填材を混入しても良い。そしてこれらの充填材のポリオキシメチレン樹脂への混和は、押出機、ニーダー、パンパリーミキサー等の通常の方法で行なうことができる。

かくして得られたメッキ用樹脂組成物は、所望の形状の成形品に成形されるが、成形方法は射出成形の他、圧縮成形、押出成形等通常行な

能明の方法によれば、ABS樹脂製品同様、化学鋼メッキでも十分な密着強度が得られることは、特筆に値する。

これまで、実用的なメッキ被膜が得られる材料として、殆んどABS樹脂のみしか知られておらず、性能上不満を持たれていた状況であつたが、強度、剛性、耐熱性、耐疲労性等のポリオキシメチレン樹脂の機能特性を活かし、金属様の装飾性を持つた商品の製造が実用上可能になつた意義は極めて大きく、電機部品、自動車部品、その他産業機器部品としての用途が大きくひらける見通しがでてきた。

次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、例示は単に説明のためのものであり、これにより本発明の技術的範囲が限定されるものではない。

#### 実施例1~4および比較例1

ポリオキシメチレン単独重合体(デルリン500、デュポン・ファーイースト㈱製)

ポリオキシメチレン共重合体(ジュラコンM90-

われている方法が用いられる。

当該成形品にメッキ処理を施す方法としては、従来のABS樹脂へのメッキ方法、即ちサンドペーパー仕上、脱脂、エッチング、センシタイジング、アクチベイティング、中和を経た後、化学メッキ及び電気メッキを施す方法が採用される。

該エッチング工程におけるエッチング液としては、従来より重クロム酸塩または無水クロム酸と硫酸とを主体としたクロム酸混液が知られているが、本発明においては、特にジオキサン溶液に浸漬後、重クロム酸カリ-硫酸-リン酸-水混合液により処理したものが非常に理想的な粗面化が行なわれていることが認められ、メッキ用ポリオキシメチレン樹脂組成とエッチング方法との相乗効果により、メッキ層の密着性向上効果が明確に見出されたものである。

又、従来ポリオキシメチレン樹脂製品への化学メッキでは、化学ニッケルを使用することが密着強度の面から必須条件とされていたが、本

#### 02、ポリブラスチックス鋼製)

チタン酸カリウム単結晶繊維(テイスモD-102  
(エボキシシラン処理品)、大塚化学製品鋼製)

を、第1表に示す配合にてタンブラーミキサーで混合した後、押出機にて混練し、ペレタイズを行なつた。次いでスクリューインライン型射出成形機を用いて成形温度200℃、金型温度60℃にて厚さ3mm、長さ70mm、幅50mmの大きさの平板試験片を成形し、次に示す手順にてメッキを行なつた。

- (1) サンドペーパー仕上：#240、#1000のサンドペーパーにて仕上げた。
- (2) 脱脂：ABS用整面剤スリーK液(化成品興業㈱製)を30倍希釈した水溶液に80℃で15分間浸漬した。
- (3) エッチング：ジオキサン溶液に室温で15分間浸漬後、重クロム酸カリ54g、リン酸33cc、硫酸130cc、水330ccの組成の水溶液に65℃で1分間浸漬した。
- (4) センシタイジング：マーボンキャタリストA-30

(奥野製錠錫製) 50cc、塩酸 50cc、水 250cc の組成の液中に室温で 3 分間浸漬した。

(5) アクチベイティング: マーポンアクセレーター D 25 (奥野製錠錫製) 20g、硫酸 80cc、水 1000cc の組成の液中に室温で 5 分間浸漬した。

(6) 中和: 硫酸の 5 重量% 水溶液中に室温で 2 分間浸漬した。

(7) 化学銅メッキ: 化学銅メッキ A 液 (奥野製錠錫製) 50cc、化学銅メッキ B 液 (奥野製錠錫製) 50cc、水 200cc の組成のメッキ液に室温で 10 分間浸漬した。

(8) 電気銅メッキ: 硫酸銅 220g、硫酸 50g、光沢剤 (ユーパック (荏原ユージライト錫製)) 6cc、水 1000cc の組成の銅メッキ液中で、銅電極を陽極として 6V、2A/dm<sup>2</sup>、室温にて 20 分間メッキを行なつた。

(9) 電気ニッケルメッキ: 鹽鐵ニッケル 300g、塩化ニッケル 45g、ホウ酸 35g、光沢剤 (ユージラ (荏原ユージライト錫製)) 10cc、水 1000cc の組成のニッケルメッキ液中で、Ni 電極を陽極として 6V、1A/dm<sup>2</sup>、

ために、試験片のメッキ層と治具間にエポキシ樹脂接着剤で接着して、メッキ層に直角な引張り力によつて剥がれる場合の引張り力を測定した。

#### (D) 热サイクル試験

メッキ層と被メッキ材との熱膨張差によつて生ずる剪断剝がれの状態を試験するもので、メッキした試験片を 80°C × 120min → 室温 × 30min → -20°C × 60min → 室温 × 30min の加熱冷却熱サイクル試験を 5 サイクルまで試験し、試験片のメッキ層の異状発生状態を観察した。

室温にて 3 分間メッキを行なつた。

(E) 活性化: 硫酸の 5 重量% 水溶液中に室温で 2 分間浸漬した。

(F) 電気クロムメッキ: 無水クロム酸 250g、硫酸 2.5g、水 1000cc の組成のクロムメッキ液中で、Cr 電極を陽極として 8V、10A/dm<sup>2</sup>、50°C にて 3 分間メッキを行なつた。尚、本メッキにおいては、予め鉛合金を電極として 6V、5A/dm<sup>2</sup>、室温にて 2 ~ 3 時間弱電解を行なつた。

得られたメッキ製品のメッキ膜の性能評価は次の方法により測定し、結果を第 1 表に示す。

#### (A) メッキ層の厚さ測定

メッキ試験片の断面から計測顕微鏡によつてメッキ層の厚さを測定した。

#### (B) メッキ層表面の光沢度

可変角度光沢度計 (TO-105) を用い、入射、受光角度 20°で測定し、表面鏡に対する反射率 (%) をもつて表わした。

#### (C) 引張接着強さ

メッキ層と被メッキ材との結合力を測定する

第 1 表

	実施例					比較例
	1	2	3	4	1	
樹脂組成物	デルリン 500 (重錫部) ジュラコン M90-02 (〃) テイスモ-D102 (〃)	80 — — 20	— 95 85 5	— 70 70 15	— 100 0	— — —
性能	(A) メッキ層の厚さ (μ) (B) 光沢度 (%) (C) 引張接着強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) (D) 热サイクル 試験	3.7 7.5 1.0 異常なし	3.6 6.8 4 一部ふくれ	3.7 7.3 7 異常なし	3.8 7.3 1.1 異常なし	40 64 2 全面剥離

第 1 表の結果より、ボリオキシメチレン樹脂にチタン酸カリ樹脂を 5 ~ 30 重量% 配合した樹脂組成物は、メッキ性が大幅に改良されることが明らかであり、チタン酸カリ樹脂の添加量としては 5 重量% 以上が望ましいことがわかる。

又、混和性、成形加工性、経済性より30重量%以下が確実しいことが判明した。

## 比較例 2

実施例 3で得られた樹脂組成物による平板試験片につき、エッティング方法としてジオキサン溶液に室温で15分間浸漬することを省いた他は、実施例 3と全く同様の方法でメツキ樹脂を作製し、メツキ樹脂の性能評価を行なつた。

その結果、メツキ樹の厚さ 40μ、光沢度 61%、引張接着強さ  $3.2 \text{kg/cm}^2$  であり、熱サイクル試験では 50% 削減あるいはふくれがみられ、実用性に満たないものであつた。

特許出願人 大塚化学薬品株式会社

代理人 弁理士 朝 日 泰 宗 太



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**